弘津俊輔

参 考 文 献

1) S·Hoshino, K·Vedam, Y·Okaya and R·Pepinsky : Phys. Rev. 112 405 (1958).

2) T·Ikeda, K·Fujibayashi, T·Nagai and J·Kobayashi : Phys. Stat. Sol. (a) 16 279 (1973).

3) H·G·Unruh : Solid State Commun. 8 1951 (1970).

4) K·Hamano : J·Phys. Soc. Japan 35 157 (1973).

強 誘 電 性 と 対 称 性

名大工　　高 木　　豊

§ 1. ベクトルの組の既約成分への分解

具体例として $P2_1 2_1 2$ (D_2^3) の結晶を考える。この群の対称操作は ($\hat{E}|0$), ($\hat{X}|\tau$), ($\hat{Y}|\tau$), ($\hat{Z}|0$), ただし, $\hat{X}$, $\hat{Y}$, $\hat{Z}$ はそれぞれ x, y, z 軸のまわりの π の回転, τ は半端な並進で

$$\tau = \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$$

1つの general position α はこれらの操作で順に β, γ, δ に移る(図1)。また α, β, γ, δ にさらに対称操作をほどこすと, 点の行方は表1のとおりである。

いま α, β, γ, δ 点にそれぞれ全く任意のベクトル P^α, P^β, P^γ, P^δ をおく。

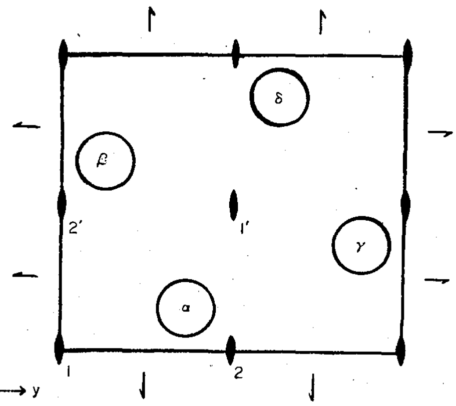

Fig. 1. Symmetry elements of $P2_1 2_1 2$.

第 1 図

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{P}^{\alpha} + \hat{X}\,\mathbf{P}^{\beta} + \hat{Y}\,\mathbf{P}^{\gamma} + \hat{Z}\,\mathbf{P}^{\delta} &= 4\,\mathbf{P}_{A} \\ \mathbf{P}^{\alpha} + \hat{X}\,\mathbf{P}^{\beta} - \hat{Y}\,\mathbf{P}^{\gamma} - \hat{Z}\,\mathbf{P}^{\delta} &= 4\,\mathbf{P}_{B3} \\ \mathbf{P}^{\alpha} - \hat{X}\,\mathbf{P}^{\beta} + \hat{Y}\,\mathbf{P}^{\gamma} - \hat{Z}\,\mathbf{P}^{\delta} &= 4\,\mathbf{P}_{B2} \\ \mathbf{P}^{\alpha} - \hat{X}\,\mathbf{P}^{\beta} - \hat{Y}\,\mathbf{P}^{\gamma} + \hat{Z}\,\mathbf{P}^{\delta} &= 4\,\mathbf{P}_{B1} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

により新らしい4つのベクトル$\mathbf{P}_A$, $\mathbf{P}_{B3}$, $\mathbf{P}_{B2}$, $\mathbf{P}_{B1}$ を定義すると，それらによって，はじめのベクトルは1意に分解される。すなわち，

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{P}^{\alpha} &= \mathbf{P}_A + \mathbf{P}_{B3} + \mathbf{P}_{B2} + \mathbf{P}_{B1} \\ \mathbf{P}^{\beta} &= \hat{X}(\mathbf{P}_A + \mathbf{P}_{B3} - \mathbf{P}_{B2} - \mathbf{P}_{B1}) \\ \mathbf{P}^{\gamma} &= \hat{Y}(\mathbf{P}_A - \mathbf{P}_{B3} + \mathbf{P}_{B2} - \mathbf{P}_{B1}) \\ \mathbf{P}^{\delta} &= \hat{Z}(\mathbf{P}_A - \mathbf{P}_{B3} - \mathbf{P}_{B2} + \mathbf{P}_{B1}) \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

$\mathbf{P}_A$, $\mathbf{P}_{B3}$, $\mathbf{P}_{B2}$, $\mathbf{P}_{B1}$ を順次単独に上の（2）式に入れると，点群D_2 の A, B_3, B_2, B_1 既約表現の基底になるような（$\mathbf{P}^{\alpha}$, $\mathbf{P}^{\beta}$, $\mathbf{P}^{\gamma}$, $\mathbf{P}^{\delta}$）の4種の組がそれぞれ得られることは表1を参照しながら容易に確かめられる。

ここで特に注意すべきことは，3次元空間のベクトル4個の特別な組が1次元表現の基底になること，したがって点群 D_2 の B_3 表現の基底はベクトルのx成分であるのにこの D_2^3 の場合は $\mathbf{P}_{B3}$ はy成分だけでも，またはz成分だけでも良いことである。また$\mathbf{P}_A$, $\mathbf{P}_{B3}$ 等は1つの点（例えばα点）のみに着目する限りでは全く本質的な差は存在せず，その差は（α, β, γ, δ）の4点のベクトルを組みにする方法にのみ存する（上の（2）式参照）ことである。なお improper 回転を含まないこの群においては$\mathbf{P}^{\alpha}$, $\mathbf{P}^{\beta}$, $\mathbf{P}^{\gamma}$, $\mathbf{P}^{\delta}$ は polar であっても axial であっても取扱上差のないことも注意しておく。

単位胞内のベクトルの和は，

$$\mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta} + \mathbf{P}^{\gamma} + \mathbf{P}^{\delta} = (\hat{E} + \hat{X} + \hat{Y} + \hat{Z})\mathbf{P}_{A}$$
$$+ (\hat{E} + \hat{X} - \hat{Y} - \hat{Z})\mathbf{P}_{B3}$$
$$+ (\hat{E} - \hat{X} + \hat{Y} - \hat{Z})\mathbf{P}_{B2}$$
$$+ (\hat{E} - \hat{X} - \hat{Y} + \hat{Z})\mathbf{P}_{B1}$$
$$= \begin{pmatrix} P_{B3x} \\ P_{B2y} \\ P_{B2z} \end{pmatrix} \tag{3}$$

§ 2.　電場と分極

α，β，γ，δ 点における電場を $\mathbf{E}^{\alpha}$, $\mathbf{E}^{\beta}$, $\mathbf{E}^{\gamma}$, $\mathbf{E}^{\delta}$ とすると，これらは前節の方法で既約成分に分解される。

$$\mathbf{E}^{\alpha} = \mathbf{E}_{A} + \mathbf{E}_{B3} + \mathbf{E}_{B2} + \mathbf{E}_{B1}, \quad \text{etc} \tag{4}$$

ただし，

$$4\,E_{A} = \mathbf{E}^{\alpha} + \hat{X}\,\mathbf{E}^{\beta} + \hat{Y}\,\mathbf{E}^{\gamma} + \hat{Z}\,\mathbf{E}^{\delta}, \quad \text{etc} \tag{5}$$

分極をそれぞれ $\boldsymbol{\mu}^{\alpha}$，$\boldsymbol{\mu}^{\beta}$，$\boldsymbol{\mu}^{\gamma}$，$\boldsymbol{\mu}^{\delta}$ とし，それらは permanent moment と induced moment の和であると考えよう。

$$\boldsymbol{\mu}^{\alpha} = \boldsymbol{\mu}^{\alpha 0} + \boldsymbol{\mu}^{\alpha i}, \quad \text{etc} \tag{6}$$

ただし permanent moment については結晶の対称性から，

$$\boldsymbol{\mu}^{\beta 0} = \hat{X}\,\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0}, \quad \boldsymbol{\mu}^{\gamma 0} = \hat{Y}\,\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0}, \quad \boldsymbol{\mu}^{\delta 0} = \hat{Z}\,\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0} \tag{7}$$

が期待される。また induced moment は前節の方法で既約成分に分解する。

$$\boldsymbol{\mu}^{\alpha i} = \boldsymbol{\mu}_{A} + \boldsymbol{\mu}_{B3} + \boldsymbol{\mu}_{B2} + \boldsymbol{\mu}_{B1}, \quad \text{etc.} \tag{8}$$

ただし

$$4\boldsymbol{\mu}_A = \boldsymbol{\mu}^{\alpha i} + \hat{X}\,\boldsymbol{\mu}^{\beta i} + \hat{Y}\,\boldsymbol{\mu}^{\gamma i} + \hat{Z}\,\boldsymbol{\mu}^{\delta i}, \quad \text{etc}, \tag{9}$$

induced moment はその点の電場によって生じ

$$\boldsymbol{\mu}^{\alpha i} = \hat{X}^{\alpha}\,\mathbf{E}^{\alpha}, \quad \boldsymbol{\mu}^{\beta i} = \hat{X}^{\beta}\,\mathbf{E}^{\beta}, \quad \boldsymbol{\mu}^{\gamma i} = \hat{X}^{\gamma}\,\mathbf{E}^{\gamma}, \quad \boldsymbol{\mu}^{\delta i} = \hat{X}^{\delta}\,\mathbf{E}^{\delta} \tag{10}$$

なる関係にある。ただしX^{α}はα点に在る分子または radical の分極率で，一般にはある傾いた方向に主軸をもつ楕円体であり，かつそれらは，結晶の対称性から相互に

$$\hat{X}^{\beta} = \hat{X}\,\hat{X}^{\alpha}\,\hat{X}, \quad \hat{X}^{\gamma} = \hat{Y}\,\hat{X}^{\alpha}\,\hat{Y}, \quad \hat{X}^{\delta} = \hat{Z}\,\hat{X}^{\alpha}\,\hat{Z} \tag{11}$$

なる関係にあるであろう。（電場の非線形な効果を考えるときには（10）の代りに，たとえば，

$$\boldsymbol{\mu}^{\alpha i} = \mu\,\boldsymbol{\ell}^{\alpha}\tanh\frac{\mu\,\boldsymbol{\ell}^{\alpha}\cdot\mathbf{E}^{\alpha}}{kT}, \quad \text{etc}. \tag{12}$$

を仮定すればよいであろう。）

（9）に（10）を代入し（11）の関係を参照すると，

$$\boldsymbol{\mu}_A = \hat{X}^{\alpha}\,\mathbf{E}_A, \quad \boldsymbol{\mu}_{B3} = \hat{X}^{\alpha}\,\mathbf{E}_{B3}, \quad \boldsymbol{\mu}_{B2} \doteq \hat{X}^{\alpha}\,\mathbf{E}_{B2},$$
$$\boldsymbol{\mu}_{B1} = \hat{X}^{\alpha}\,\mathbf{E}_{B1} \tag{13}$$

が得られる。

結晶の中の電場は，外部からの電場$\mathbf{E}^{ex}$と，分極から生ずる電場の和と考えると

$$\left.\begin{aligned}
\mathbf{E}^{\alpha} &= \mathbf{E}^{ex} + \hat{A}\,\boldsymbol{\mu}^{\alpha} + \hat{B}\,\boldsymbol{\mu}^{\beta} + \hat{C}\,\boldsymbol{\mu}^{\gamma} + \hat{D}\,\boldsymbol{\mu}^{\delta}\\
\mathbf{E}^{\beta} &= \mathbf{E}^{ex} + \hat{X}\hat{B}\hat{X}\boldsymbol{\mu}^{\alpha} + \hat{X}\hat{A}\hat{X}\boldsymbol{\mu}^{\beta} + \hat{X}\hat{D}\hat{X}\boldsymbol{\mu}^{\gamma} + \hat{X}\hat{C}\hat{X}\boldsymbol{\mu}^{\delta}\\
\mathbf{E}^{\gamma} &= \mathbf{E}^{ex} + \hat{Y}\hat{C}\hat{Z}\boldsymbol{\mu}^{\alpha} + \hat{Y}\hat{D}\hat{Y}\boldsymbol{\mu}^{\beta} + \hat{Y}\hat{A}\hat{Y}\boldsymbol{\mu}^{\gamma} + \hat{Y}\hat{B}\hat{Y}\boldsymbol{\mu}^{\delta}\\
\mathbf{E}^{\delta} &= \mathbf{E}^{ex} + \hat{Z}\hat{D}\hat{Z}\boldsymbol{\mu}^{\alpha} + \hat{Z}\hat{C}\hat{Z}\boldsymbol{\mu}^{\beta} + \hat{Z}\hat{B}\hat{Z}\boldsymbol{\mu}^{\gamma} + \hat{Z}\hat{A}\hat{Z}\boldsymbol{\mu}^{\delta}
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

ただし行列 $\hat{A}$ は $\frac{4\pi}{3}(\hat{E})$ + dipole field の lattice 和，etc. である。

（14）を（5）に代入すると，

$$
\begin{aligned}
\mathbf{E}_A &= (\hat{A}+\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})(\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0}+\boldsymbol{\mu}_A)\\
\left.\begin{aligned}
\mathbf{E}_{B3} &= (\hat{A}+\hat{B}\hat{X}-\hat{C}\hat{Y}-\hat{D}\hat{Z})\ \boldsymbol{\mu}_{B3}+E_x^{ex}\\
\mathbf{E}_{B2} &= (\hat{A}-\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}-\hat{D}\hat{Z})\ \boldsymbol{\mu}_{B2}+E_y^{ex}\\
\mathbf{E}_{B1} &= (\hat{A}-\hat{B}\hat{X}-\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})\ \boldsymbol{\mu}_{B1}+E_z^{ex}
\end{aligned}\right\}
\end{aligned}
\qquad (16)
$$

（16）と（13）と合わせて，

$$
\begin{aligned}
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}+\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})]\ \boldsymbol{\mu}_A=(\hat{A}+\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0}\\
&\left.\begin{aligned}
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}+\hat{B}\hat{X}-\hat{C}\hat{Y}-\hat{D}\hat{Z})]\ \boldsymbol{\mu}_{B3}=E_x^{ex}\\
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}-\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}-\hat{D}\hat{Z})]\ \boldsymbol{\mu}_{B2}=E_y^{ex}\\
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}-\hat{B}\hat{X}-\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})]\ \boldsymbol{\mu}_{B1}=E_z^{ex}
\end{aligned}\right\}
\end{aligned}
\qquad (17)
$$

これから云えることは，

$$
[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}+\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})]^{-1}
$$

は，いわばA－susaptibility　であるのに対し，

$$
\left.\begin{aligned}
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}+\hat{B}\hat{X}-\hat{C}\hat{Y}-\hat{D}\hat{Z})]^{-1}\ \text{は x 方向}\\
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}-\hat{B}\hat{X}+\hat{C}\hat{Y}-\hat{D}\hat{Z})]^{-1}\ \text{は y 方向}\\
&[(\hat{X}^{\alpha})^{-1}-(\hat{A}-\hat{B}\hat{X}-\hat{C}\hat{Y}+\hat{D}\hat{Z})]^{-1}\ \text{は z 方向}
\end{aligned}\right\}
\qquad (18)
$$

の susceptibility であって（（3）式参照），$\hat{X}^{\alpha}$ が温度変化する場合に（18）の

中で最初に発散する方向に結晶は自発分極を持つことである。$\hat{X}^{\alpha}$ の方向が結晶の x, y, z 軸と任意の角をなしているとしても，この異常は結晶の１つの軸でのみ起り，そのとき，他の軸の方向に異常の cosine 成分が観測されることはない。また三井理論では $\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0}$， etc. の存在が net の分極 $\boldsymbol{\mu}_{B3}$ の発現に関与するが（17）を見ると，その可能性はなくなる。三井理論を導くためには，更に α 点と β 点，γ 点と δ 点，の組を強く結ぶことが必要である。また $\boldsymbol{\mu}^{\alpha 0} = 0$ の結晶でA－susceptibility が発散する model を考えると，対称の変化しない２次の相転移が可能になるように思われる。

Ammonium bisulfate の相転移系列

日立中研　　相　津　敬一郎

論文 Pepinsky，Vedam，Hoshino and Okaya：Phys. Rev. 111（1958）1508 によれば，NH_4HSO_4 は，温度を下げて行くとき，$B2_1/a \rightarrow Ba \rightarrow B1$ なる空間群の変化を伴う相転移をなす。これら３相のどれも擬似斜方である。Ba 相は強誘電的，他の２相は非強誘電的である。$B2_1/a$ 相－Ba 相間転移は２次，Ba 相－Bi 相間転移は１次である。特に後者の転移は温度履歴が大きく，非常に断絶的である。

筆者の研究の結果，以下のことが推断される。NH_4HSO_4 の真の原型相（prototypic phase）は空間群 Pmmn に属し，その単位胞のパラメータ a_0，b_0，c_0 は $B2_1/a$ 相の単位胞のパラメータ a，b，c と $4a_0 \simeq a$，$b_0 \simeq b$，$2c_0 \simeq c$ なる関係にある。$B2_1/a$ 相および Ba 相はこの Pmmn 相から誘導されたフェロ相（ferroic phases）である。相転移系列 $Pmmn \rightarrow B2_1/a \rightarrow Ba$ はある一対の共役な格子振動モードの相継ぐ不安定性によって惹き起こされる。これらモードの座標 Q，Q^*（星印は複素共役を意味する）の，原型空間群の各要素に対する変換性が確定された。Q モードの波ベクトルは（1/4，0，1/2），Q^* モードの波ベクトルは